

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-084569

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

---

(51)Int.Cl.

G11B 5/738

G11B 5/70

---

(21)Application number : 11-259990

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 14.09.1999

(72)Inventor : SASAKI HIDEKI

---

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a magnetic recording medium having excellent dispersibility of carbon black, excellent surface characteristics, good electromagnetic transducing characteristics and excellent durability.

SOLUTION: This magnetic recording medium has a magnetic layer via a nonmagnetic layer containing at least a carbon black as a pigment on a nonmagnetic base. In such a case, the carbon of the carbon black is an acidic carbon of a pH of <6 and the binder used for the nonmagnetic layer is a radiation curing type binder and contains at least a polyurethane resin having at least a basic polar group.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-84569

(P2001-84569A)

(43)公開日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G 1 1 B 5/738  
5/70

G 1 1 B 5/738  
5/70

5 D 0 0 6

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-259990

(22)出願日 平成11年9月14日(1999.9.14)

(71)出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 佐々木 英樹

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

Fターム(参考) 5D006 BA19 CA01 CA02 CA04 CA05  
DA02 FA02 FA09

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【課題】カーボンブラックの分散性にすぐれ、表面性にすぐれ、電磁変換特性が良好で、耐久性に優れた磁気記録媒体を得る。

【解決手段】非磁性支持体上に顔料として少なくともカーボンブラックを含む非磁性層を介し磁性層を有する磁気記録媒体において、前記カーボンのp Hが6未満の酸性カーボンであって、非磁性層に使用されるバインダーは放射線硬化型バインダーであり、少なくとも塩基性極性基を有するポリウレタン樹脂を含んでいることを特徴とする磁気記録媒体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】非磁性支持体上に顔料として少なくともカーボンブラックを含む非磁性層を介し磁性層を有する磁気記録媒体において、前記カーボンブラックのpHが6未満の酸性カーボンブラックであって、非磁性層に使用されるバインダーは放射線硬化型バインダーであり、少なくとも塩基性極性基を有するポリウレタン樹脂を含んでいることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】塩基性極性基が、3級アミノ基、4級アンモニウム基の1種以上である請求項1記載の磁気記録媒体。

【請求項3】非磁性層中の非磁性粉末に占めるカーボンブラックの割合が5～100重量%であることを特徴とする請求項1～2記載の磁気記録媒体。

【請求項4】磁性層の平均厚みが0.5μm以下であり、非磁性層の平均厚みが0.5～3μmである請求項1～3記載の磁気記録媒体。

【請求項5】磁性層は非磁性層を塗布し、乾燥、硬化された後塗布されたものである請求項1～4記載の磁気記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁気記録媒体に関するものであり、特に電磁変換特性及び耐久性等が改良された磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、繰り返しコピーによる信号の劣化からの開放等の目的で磁気記録媒体のデジタル化が進んできている。またその記録密度も記録データ量が増えることにより、高密度化が求められている。

【0003】そのために磁性粉をより微細な高飽和磁束密度の金属磁性粉や六角板状のバリウムフェライト粉などの磁性粉を使用することが実用化されている。

【0004】一方、高記録密度化の為に、媒体の厚み損失、自己減磁損失を考慮する必要があり、このような観点から磁性層の薄膜化が望まれている。

【0005】しかし磁性層が薄膜化すると、磁性層表面に支持体の表面性が反映して電磁変換特性が悪化したりする。このため、従来支持体表面に例えば熱硬化性樹脂を用いた非磁性層を設け、これを介して磁性層を設けることが提案されている。しかし、このような非磁性層では耐久性が十分ではないなどの問題がある。

【0006】また、非磁性層と磁性層とを塗設する場合、一旦非磁性層を塗布、乾燥して形成した後に磁性層を形成する方法がとられるため、用いる樹脂によっては非磁性層の表面性が悪化してしまうという問題が起こる。

【0007】このようなことから、特開昭63-191315号公報、特開昭63-191318号公報には、非磁性粉末を、例えば熱可塑性樹脂バインダー中に分散

させた非磁性層を塗布し、この非磁性層と磁性層とを各層用塗布液を湿潤状態で重層して塗布する方法が開示しており、これにより、電磁変換特性、耐久性及びヘッド摩耗が改良されることが開示されている。

【0008】一方、非磁性層塗料を作成するバインダーに目を向けると、特開平06-259751号公報ではスルホン酸基を含有する樹脂を使用した例が、特開平08-017035号公報ではアミン系極性基のみを持つ塩化ビニル系樹脂とスルホン酸系極性基を持つウレタン樹脂を使用した例が、特開平09-265623号公報ではスルファミン酸金属塩を極性基とするウレタン樹脂の例が開示されている。

【0009】以上の例は非磁性塗料中のバインダーとして熱硬化型バインダーを用いた例であるが、特公平6-52566号公報、特公平1-30221号公報では、放射線硬化型バインダーを用い非磁性層を設ける例が示されており、放射線硬化型バインダーを用いることで熱硬化型バインダーにくらべ強靱な塗膜を得ることができる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかし、デジタル記録方式のビデオテープやフロッピーディスク等の磁気記録媒体では高記録密度化に伴い磁性層の薄膜化がますます要求されることから、特開平06-259751号公報、特開平08-017035号公報、特開平09-265623号公報に開示されるような顔料・バインダーのみでは分散・塗膜強度が十分で、塗膜強度をあげるために特公平6-52566号公報、特公平1-30221号公報で示される様な放射線硬化型バインダーを用いても、分散性が十分でなく、満足できる表面性が得られない。

【0011】一般に非磁性層中にはカーボンブラックを主体に使用してきたが、近年になり特開平06-259751号公報、特開平08-017035号公報、特開平09-265623号公報で示されるようにカーボンブラックと他の無機顔料を混合して用いることが多くなってきた。そこで要求される表面性を得るためにさらなる分散レベルの向上が必要とされている。

【0012】すなわち本発明の目的は、カーボンブラックを含む非磁性層の分散性、塗膜の強度をあげ、表面性に優れた電磁変換特性が良好で、耐久性に優れた磁気記録媒体が得ることにある。

【0013】

【発明を解決するための手段】本発明は前記課題を解決すべく研究を重ねた結果、カーボンブラックを含む非磁性層において、カーボンブラックとしてpHが6未満の酸性カーボンブラックを用い、かつ塩基性極性基を有するポリウレタン樹脂を含む放射線硬化型バインダーを使用することにより、従来達成することが極めて困難であった平滑な表面性と優れた耐久性及び電磁変換特性を有

する磁気記録媒体を得ることができることを見出し、本発明に到達した。

【0014】すなわち、本発明は、

(1) 非磁性支持体上に顔料として少なくともカーボンブラックを含む非磁性層を介し磁性層を有する磁気記録媒体において、前記カーボンブラックのpHが6未満の酸性カーボンブラックであって、非磁性層に使用されるバインダーは放射線硬化型バインダーであり、少なくとも塩基性極性基を有するポリウレタン樹脂を含んでいることを特徴とする磁気記録媒体。

(2) 塩基性極性基が、3級アミノ基、4級アンモニウム基の1種以上である(1)の磁気記録媒体。

(3) 非磁性層中の顔料に占めるカーボンブラックの割合が5～100重量%であることを特徴とする(1)～(2)記載の磁気記録媒体。

(4) 磁性層の平均厚みが0.5μm以下であり、非磁性層の平均厚みが0.5～3μmである(1)～(3)記載の磁気記録媒体。

(5) 磁性層は非磁性層を塗布し、乾燥、硬化された後塗布されたものである(1)～(4)記載の磁気記録媒体。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0016】本発明のバインダーの放射線硬化型ポリウレタンは、塩基性極性基を含有する。塩基性極性基としては、3級アミンまたはその塩、4級アンモニウム又はその塩が好ましい。これらの塩基性極性基を用いることにより、バインダーが酸性側のカーボンブラックに対して強く吸着するため、良好な分散性を示すと考えられる。これらの極性基は、分子中に分子量で1万あたり0.1～5個、特に0.2～3個含まれていることが好ましい。0.1個未満であると分散が悪く、また5個以上であると、バインダーの溶解性が落ちてくるためふさわしくない。またこれらの極性基は骨格樹脂の主鎖中に存在しても、分枝中に存在していても良い。また極性基の導入は公知の方法を用いて導入される。これらの塩基性極性基を結合する樹脂骨格は放射線硬化性のポリウレタン樹脂である。すなわち、分子内にアクリル二重結合を少なくとも1個有するアクリル系二重結合化合物と、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂が結合したポリウレタンアクリレート樹脂である。

【0017】ここにいうアクリル系二重結合とは、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド等の残基(アクリロイル基またはメタクリロイル基)をいう。アクリル系二重結合含有化合物(A)としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコールのモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメ

チロールエタン等のトリオール化合物のモノ(メタ)アクリレート及びジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の4価以上のポリオールのモノ(メタ)アクリレート及びジ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリレート、グリセリンモノアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル等のヒドロキシ基含有アクリル系化合物などが好適である。これらのアクリル系二重結合は結合剤の分子内に少なくとも1個以上、好ましくは2～20個存在する必要がある。

【0018】そしてこのポリウレタンアクリレート樹脂とは、一般に、ヒドロキシ基含有樹脂とヒドロキシル基含有アクリル系化合物とポリイソシアネート含有化合物と前記の極性基を有する化合物との反応により得られるものである。ヒドロキシ基含有樹脂としては、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、各種のグリコール及びヒドロキシル基を分子鎖末端に有するポリエステルポリオールなどが上げられる。これらのなかでもポリエステルポリオールを1成分として得られるポリウレタンアクリレート樹脂が好ましい。

【0019】前記ポリエステルポリオールのカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1,5-ナフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の不飽和脂肪酸及び脂環族ジカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などのトリ及びテトラカルボン酸などをあげることができる。

【0020】また、ポリエステルポリオールのグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールAなどのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどがある。また、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのトリおよびテトラオールを併用してもよい。ポリエステルポリオールとしては、他にカプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるラクトン系ポリエステルジオール鎖が上げられる。

【0021】使用されるポリイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、ビフェニルメタンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、2, 4-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-ジフェニルエーテル、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソホロンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、あるいは全イソシアネート基のうち7モル%以下の2, 4-トリレンジイソシアネートの3量体、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体等のトリイソシアネート化合物があげられる。

【0022】得られるポリウレタンアクリレート樹脂の分子量は500~200000であることが好ましく、より好ましくは2000~100000である。

【0023】本発明の放射線硬化型バインダーにはこのポリウレタンアクリレート樹脂のほか他の樹脂を組み合わせて使用しても構わない。組み合わせる樹脂としては、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、アセタール樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカプロラク톤等の多官能性ポリエーテル類、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエンエラストマーなどを放射線硬化型に変性した樹脂類があげられるがこの中で塩化ビニル系共重合体が好ましい。

【0024】中でもこの放射線硬化性塩化ビニル系樹脂は原料となる塩化ビニル系樹脂を感放射線変性して合成される。原料の塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル含有量60~100重量%、特に60~95重量%のものが好ましい。このような塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル

(メタ)アクリレート-グリシジル(メタ)アクリレート共重合体、塩化ビニル-ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート-アリルグリシジルエーテル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール-アリルグリシジルエーテル共重合体等があるが、とくに塩化ビニルとエポキシ(グリシジル)基を含有する単量体との共重合体が好ましい。そしてその平均重合度は100~900が好ましく、より好ましくは100~600である。

【0025】さらに、分散性を高めるために、必要に応じて-SO<sub>3</sub>Y、-SO<sub>3</sub>Y、-POY、-PO<sub>3</sub>Y、-PO<sub>3</sub>Y、-COOY(Yは水素またはアルカリ金属)、-SR、-NR<sub>2</sub>、NR<sub>2</sub>Cl(Rは水素または炭化水素)、ホスホベタイン、スルホベタイン、ホスファミン、スルファミン等の極性基を任意の方法で導入することも好ましい。また熱安定性を高めるために、エポキシ基の導入も好ましい。

【0026】上記の塩化ビニル系樹脂を感放射線変性する方法としては、水酸基やカルボン酸基を有する樹脂に対し、(メタ)アクリル基とカルボン酸無水物あるいはジカルボン酸を有する化合物を反応させて変性する方法と、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタクリレートとの反応物(アダクト体)とを反応させ変性する方法と、エチレン性不飽和二重結合を1個以上及びイソシアネート基1個を1分子中に有し、かつウレタン結合を分子中に持たないモノマーを反応させる方法が代表的であるが、この中で3番めの方法が、変性させやすさ及び変性後の分散性・物性ですぐれており、3番めの方法で変性するのが好ましい。このようなモノマーとしては、2-イソシアネートエチル(メタ)アクリレートなどがあげられる。分子内のアクリル基またはメタクリル基の含有量は、分子中に平均で1~20個より好ましくは2~15個存在することが好ましい。

【0027】これら塩化ビニル系樹脂とポリウレタン樹脂を混合して用いる場合、その重量比率は塩化ビニル樹脂/ポリウレタン樹脂=9/1~5/5、好ましくは8/2~6/4である。この比率が9/1より大きいと塗膜がもろくなる傾向がある。この比率が5/5より小さいと、塗膜が柔らかくなり、耐久性が劣化する傾向がある。また必要に応じて、他の極性基をもつポリウレタンと併用しても良い。その場合の本発明の極性基を含有するポリウレタンの含有量は全樹脂成分の10%~50%が望ましい。これらの樹脂を用いることにより、分散が良好になり表面性の良い塗膜が得られる。

【0028】また必要に応じて放射線硬化型モノマー又はオリゴマーを使用してもよく、使用することで塗膜の架橋度をアップさせることができる。その添加量は非磁性層塗料にふくまれる樹脂に対し、3~30重量部であるのが好ましく、より好ましくは、5~20重量部である。3重量部より少ないと、塗膜の硬化がしっかりと行われず、また30重量部より多いと、塗料へ与えるショックが大きく、逆に光沢の低下をおこす。放射線硬化型

モノマーまたはオリゴマーを添加する時期は、塗料作成後、分散時どちらでもかまわない。

【0029】本発明で使用する放射線としては、電子線、 $\gamma$ 線、 $\beta$ 線、紫外線などを使用できるが、好ましくは電子線である。またその照射量は、1～10Mradがよく、3～7Mradが好ましく、またその照射エネルギー（加速電圧）は100kV以上とするのが良い。また放射線の照射は塗布・乾燥後に巻き取る以前に行うのが望ましいが、巻き取り後に行ってもよい。

【0030】また非磁性層には少なくともpHが6未満の酸性カーボンブラックが含まれることが必要である。本発明では、塩基性極性基を含んだバインダーを使用しているが、この極性基とpH6未満の酸性カーボンが非常に相性が良く、良好な分散性を示す。pHが6以上の中性域あるいはアルカリ性域のカーボンを使用すると逆に分散不良をおこす。このカーボンブラックには磁性層の表面電気抵抗を下げる役目や塗膜中に添加された潤滑剤を保持する役目をもっており、磁性層への潤滑剤の供給元としての役目や、ベースの突起を埋め磁性層の表面性改善する役目がある。このカーボンの他にさらに他の非磁性粉末を併用することもでき、そのようなものとしてはこれに限定されないが、 $\alpha$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ などがあげられる。この中で、平均長軸径が200nm以下の針状 $\alpha$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、または20～100nmの粒状 $\alpha$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ を併用すると、カーボンブラックのみの塗料のチクソ性を和らげることができ、また塗膜を固くすることができる。さらに、研磨材として、平均粒径0.1～1.0 $\mu\text{m}$ の $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を併用すると、非磁性層の強度アップにつながる。これら顔料中でカーボンブラックが占める割合は5wt%～100wt%、好ましくは10～100wt%である。5wt%より少ないと、添加される潤滑剤の保持力が落ち、耐久性が悪化する。また磁性層の表面電気抵抗が高くなったり、光透過率が高くなってしまふ。使用されるカーボンブラックはpH以外は特別限定されるものではないが、平均粒径が10nm～80nmのカーボンブラックが好ましい。このようなカーボンブラックとしては、ファーネスカーボンブラック、サーマルカーボンブラック、アセチレンブラック等から選択して用いることができ、単一系でも混合系でも良い。

【0031】これらカーボンブラックのBET比表面積は50～500 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは60～250 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

【0032】本発明で使用するカーボンブラックは、例えば「カーボンブラック便覧」、カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0033】本発明の非磁性下層には上記材料の他に潤滑剤を含ませることが好ましい。使用される潤滑剤としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、パラフィン、脂肪酸アミド等、公知の物が使用できる。

【0034】本発明の磁性層に用いる強磁性粉末は、従来公知の材料を使用でき、例えば $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、Co含有 $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、Co含有 $\gamma$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CrO}_2$ 、バリウムフェライト、ストロンチウムフェライト等の酸化物微粉末や、Fe、Co、Ni等の金属あるいはこれらの合金などの金属微粉末があげられる。これらの磁性粉末は適用する媒体種等に応じて選択すればよい。

【0035】また形状が磁気テープの場合、前記非磁性層、磁性層の他にバックコート層を設けることも好ましい。本発明の磁性層、バックコート層に使用される結合剤としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性ないし反応型樹脂、電子線感応型変性樹脂等が用いられ、その組み合わせは媒体の特性、工程条件に合わせて適宜選択使用されるがバックコート層を本発明の樹脂とする特性の向上をはかることが可能である。この他、磁性層、バックコート層には、必要に応じ界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の各種添加物を添加してもよい。

【0036】本発明の塗膜の構成は非磁性支持体の上に非磁性層、その上に磁性層を積層する。この時非磁性層の厚みは0.5～3.0 $\mu\text{m}$ が好ましく特に好ましくは1.0～3.0 $\mu\text{m}$ である。0.5 $\mu\text{m}$ より薄くなると、ベース表面性の影響を受け易く、磁気記録媒体の表面性を悪化させ、ひいては電磁変換特性に影響を及ぼし、さらに非磁性層が薄い場合、潤滑剤量が不足し耐久性が悪化する。また3 $\mu\text{m}$ 以上になると、特性には影響はないが、厚くしたことによるメリットも特に得られない。

【0037】一方、磁性層の厚みは、磁気記録システムにより任意であるが、高密度記録を考えた場合、1.0 $\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0038】バックコート層を設ける場合には、その厚さ（カレンダー加工後）は、1.0 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.1～1.0 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは0.2～0.8 $\mu\text{m}$ である。バックコート層が厚すぎると、媒体摺接経路との間の摩擦が大きくなりすぎて、走行安定性が低下する傾向にある。一方、薄すぎると、非磁性支持体の表面性の影響でバックコート層の表面性が低下する。このため、バックコートを熱硬化する際にバックコート層表面の粗さが磁性層表面に転写され、高域出力、S/N、C/Nの低下を招く。また、バックコート層が薄すぎると、媒体の走行時にバックコート層の削れが発生する。

【0039】これら磁性層、非磁性層、必要に応じてバックコートは非磁性支持体上に設けられる。非磁性支持体として用いる材料には特に制限はなく、目的に応じて各種可撓性材料、各種剛性材料から選択し、各種規格に応じてテープ状などの所定形状および寸法とすればよい。

【0040】上記、非磁性層と磁性層の塗布方法であるが、非磁性層が湿潤状態のうちに磁性層を塗布するウェットオンウェット塗布でも、非磁性層が塗布され、それ

が乾燥された後に磁性層を塗布するウェットオンドライ塗布でもかまわないが、記録密度向上の観点から両層の表面性を高度にコントロールするため、ウェットオンドライ、特に硬化後に塗布することが好ましい。

【0041】

【実施例・比較例】実施例1

<非磁性層塗料1>

粒状 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (堺化学工業(株)製: FRO-3) 55重量部 (平均粒径=30nm, BET=45 $\text{m}^2/\text{g}$ )

カーボンブラック (三菱化学(株)製: MA100B) 30重量部 (平均粒径=22nm, BET=134 $\text{m}^2/\text{g}$ , DBP吸油量=100ml/100g, pH=3.5)

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (住友化学工業(株)製: AKP50) 15重量部 (平均粒径=0.20 $\mu\text{m}$ , BET=8 $\text{m}^2/\text{g}$ )

EB硬化性塩化ビニル系共重合体 12重量部 (重合度=300, 極性基:  $-\text{OSO}_3$ , K=1.5個/分子)

EB硬化性ポリウレタン樹脂 4重量部 (Mn=25000, 極性基: 3級アミン=1個/1分子)

3官能アクリルモノマー (三洋化成工業(株)製: TA505) 2重量部

イソセチルスチアレート 10重量部

ブチルスチアレート 4重量部

MEK 126重量部

トルエン 38重量部

シクロヘキサノン 38重量部

上記組成物を混練処理した後、サンドグラインダーにて分散を行い非磁性層塗料1を作成した。

【0042】<磁性塗料1>

金属磁性粉 100重量部 ( $H_c=2350$  Oe,  $\sigma_s=155\text{emu}$ , BET=47 $\text{g}/\text{m}^2$ , PH=10, 平均長軸長=0.10 $\mu\text{m}$  Fe/Co/Al/Y=100/30/5/5 (重量比))

塩化ビニル系共重合体 (日本ビオン(株)製: MR110) 14重量部 (重合度=300, 極性基:  $-\text{OSO}_3$ , K=1.5個/分子)

$-\text{SO}_3\text{Na}$ 含有ポリウレタン樹脂 6重量部 (Mn=25000, 極性基濃度=1個/1分子)

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (住友化学工業(株)製: HIT82) 15重量部 (平均粒径=0.12 $\mu\text{m}$ , BET=20 $\text{m}^2/\text{g}$ )

カーボンブラック (コロンビア(株)製: セバカーブ MT) 1重量部 (平均粒径=350nm, BET=7 $\text{m}^2/\text{g}$ , DBP吸油量=41ml/100g)

ソルビタンモノステアレート 3重量部

イソセチルスチアレート 3重量部

ブチルスチアレート 2重量部

MEK 250重量部

トルエン 80重量部

シクロヘキサノン 80重量部

上記組成物を混練処理した後、サンドグラインダーにて分散を行い磁性塗料1を作成した。

【0043】まず非磁性層塗料1を表面粗さ(Ra)=8nm、62 $\mu\text{m}$ 厚のPETフィルムに押し出しダイノズル方

式で乾燥厚み2.0 $\mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥温度100℃で乾燥後、EB照射(5Mrad)を行った。次に同じような手順でもう一方の面も形成し両面非磁性層のロールを作成した。

【0044】次に、磁性塗料1にコロネートL(日本ポリウレタン工業(株)製)を4重量部添加し、この塗料を超音波分散機で再分散しながらこの非磁性層塗布済みのロールに押し出しダイノズル方式で乾燥厚0.2 $\mu\text{m}$ になるように塗布し、無配向磁石にて無配向化を行い、乾燥温度100℃で乾燥後、線圧300kg/cm、温度70℃にてカレンダー処理を行い片面の塗膜を仕上げた。次に同じような手順でもう一方の面も形成し両面磁性層の原反ロールを作成した。

【0045】最後にこの原反ロールをディスク状に打ち抜いてその後70℃24hrの条件で熱硬化を行いディスクを作成した。

実施例2

<非磁性層塗料2>

カーボンブラック (コロンビア(株)製: Raven1060B) 100重量部 (平均粒径=28nm, BET=70 $\text{m}^2/\text{g}$ , DBP吸油量=50ml/100g, Ph=2.4)

EB硬化性塩化ビニル系共重合体 12重量部 (重合度=300, 極性基:  $-\text{OSO}_3$ , K=1.5個/分子)

EB硬化性ポリウレタン樹脂 6重量部 (Mn=25000, 極性基: 3級アミン=1個/1分子)

3官能アクリルモノマー (三洋化成工業(株)製: TA505) 2重量部

イソセチルスチアレート 10重量部

ブチルスチアレート 4重量部

MEK 150重量部

トルエン 50重量部

シクロヘキサノン 50重量部

上記組成物を混練処理した後、サンドグラインダーにて分散を行い非磁性層塗料2を作成した。

【0046】まず非磁性層塗料2を表面粗さ(Ra)=8nm、62 $\mu\text{m}$ 厚のPETフィルムに押し出しダイノズル方式で乾燥厚み2.0 $\mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥温度100℃で乾燥後、EB照射(5Mrad)を行った。次に同じような手順でもう一方の面も形成し両面非磁性層のロールを作成した。

【0047】次に、磁性塗料1にコロネートL(日本ポリウレタン工業(株)製)を4重量部添加し、この塗料を超音波分散機で再分散しながらこの非磁性層塗布済みのロールに押し出しダイノズル方式で乾燥厚0.2 $\mu\text{m}$ となるように塗布し、無配向磁石にて無配向化を行い、乾燥温度100℃で乾燥後、線圧300kg/cm、温度70℃にてカレンダー処理を行い片面の塗膜を仕上げた。次に同じような手順でもう一方の面も形成し両面磁性層の原反ロールを作成した。最後にこの原反ロールをディスク状に打ち抜いてその後70℃24hrの条件で熱硬化を行い

ディスクを作成した。

【0048】実施例3

実施例1で非磁性層のポリウレタンの極性基を4級アンモニウムに変更して実施例1と同様にディスクを作製した。

【0049】実施例4

実施例1で非磁性下層の厚みを3 $\mu$ mに変更して実施例1と同様にディスクを作製した。

【0050】実施例5

実施例1で非磁性下層の厚みを0.5 $\mu$ mに変更して実施例1と同様にディスクを作製した。

比較例1

<非磁性層塗料3>

粒状 $\alpha$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (堺化学工業(株)製: FRO-3) 55重量部 (平均粒径=30nm, BET=45 $\text{m}^2/\text{g}$ )

カーボンブラック (三菱化学(株)製: #40B) 30重量部 (平均粒径=24nm, BET=125 $\text{m}^2/\text{g}$ , DBP吸油量=110ml/100g, pH=8.0)

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (住友化学工業(株)製: AKP50) 15重量部 (平均粒径=0.20 $\mu\text{m}$ , BET=8 $\text{m}^2/\text{g}$ )

EB硬化性塩化ビニル系共重合体 12重量部 (重合度=300, 極性基:  $-\text{OSO}_3\text{K}$ =1.5個/分子)

EB硬化性ポリウレタン樹脂 4重量部 (Mn=25000, 極性基: 3級アミン=1個/1分子)

3官能アクリルモノマー (三洋化成工業(株)製: TA505) 2重量部

イソセチルスチアレート 10重量部

ブチルスチアレート 4重量部

MEK 126重量部

トルエン 38重量部

シクロヘキサン 38重量部

上記組成物を混練処理した後、サンドグラインダー-ミルにて分散を行い非磁性層塗料3を作成した。まず非磁性層塗料3を表面粗さ(Ra)=8nm、62 $\mu\text{m}$ 厚のPETフィルムに押し出しダイノズル方式で乾燥厚み2.0 $\mu\text{m}$ となるように塗布し、乾燥温度100 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、EB照射(5Mrad)を行った。次に同じような手順でもう一方の面も形成し両面非磁性層のロールを作成した。

【0051】次に、磁性塗料1にコロネートL(日本ポリウレタン工業(株)製)を4重量部添加し、この塗料を超音波分散機で再分散しながらこの非磁性層塗布済みのロールに押し出しダイノズル方式で乾燥膜厚0.2 $\mu\text{m}$ になるように塗布し、無配向磁石にて無配向化を行い、乾燥温度100 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、線圧300kq/cm、温度70 $^{\circ}\text{C}$ にてカレンダー処理を行い片面の塗膜を仕上げた。次に同じような手順でもう一方の面も形成し両面磁性層の原反ロールを作成した。最後にこの原反ロールをディスク状に打ち抜いてその後70 $^{\circ}\text{C}$ 24hrの条件で熱硬化を行いディスクを作成した。

【0052】比較例2

比較例1で非磁性層のポリウレタンの極性基を4級アンモニウムに変更して比較例1と同様にディスクを作製した。

【0053】比較例3

実施例1で非磁性層のポリウレタンの極性基をスルホン酸ナトリウムに変更して実施例1と同様にディスクを作製した。

【0054】比較例4

実施例1で非磁性層のポリウレタンの極性基をカルボン酸に変更して実施例1と同様にディスクを作製した。

【0055】比較例5

実施例1で非磁性層のポリウレタンとして極性基の無いポリウレタンを用い、実施例1と同様にディスクを作製した。

【0056】比較例6

<非磁性層塗料4>

粒状 $\alpha$ - $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (堺化学工業(株)製: FRO-3) 55重量部 (平均粒径=30nm, BET=45 $\text{m}^2/\text{g}$ )

カーボンブラック (三菱化学(株)製: MA100B) 30重量部 (平均粒径=22nm, BET=134 $\text{m}^2/\text{g}$ , DBP吸油量=100ml/100g, pH=3.5)

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (住友化学工業(株)製: AKP50) 15重量部 (平均粒径=0.20 $\mu\text{m}$ , BET=8 $\text{m}^2/\text{g}$ )

塩化ビニル系共重合体 (日本ビニロン(株)製: MR110) 12重量部 (重合度=300, 極性基:  $-\text{OSO}_3\text{K}$ =1.5個/分子)

3級アミン含有ポリウレタン樹脂 5重量部 (Mn=25000, 極性基濃度=1個/1分子)

イソセチルスチアレート 10重量部

ブチルスチアレート 4重量部

30 MEK 126重量部

トルエン 38重量部

シクロヘキサン 38重量部

上記組成物を混練処理した後、サンドグラインダー-ミルにて分散を行い非磁性層塗料4を作成した。

【0057】非磁性層塗料4を表面粗さ(Ra)=8nm、62 $\mu\text{m}$ 厚のPETフィルムに押し出しダイノズル方式で乾燥厚み2.0 $\mu\text{m}$ になるように塗布し、それがまだ湿润状態のうちに磁性塗料1にコロネートL(日本ポリウレタン工業(株)製)を4重量部添加した塗料を、超音波分散機で再分散しながらこの上に押し出しダイノズル方式で乾燥膜厚が0.2 $\mu\text{m}$ になるように塗布した。その後無配向磁石にて無配向化を行い、乾燥温度100 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、線圧300kq/cm、温度70 $^{\circ}\text{C}$ にてカレンダー処理を行い片面の塗膜を仕上げた。次に同じような手順でもう一方の面も形成し両面磁性層の原反ロールを作成した。最後にこの原反ロールをディスク状に打ち抜いてその後70 $^{\circ}\text{C}$ 24hrの条件で熱硬化を行いディスクを作成した。

【0058】実施例、比較例で作成したディスクについて、以下の項目を測定した。その結果を表1から表3に示す。

①非磁性層の分散光沢

\*【0059】

②媒体の表面粗さ(Ra)

【表1】

③電磁変換特性

\*

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
非磁性層バインダー		EB硬化型	EB硬化型	EB硬化型	EB硬化型	EB硬化型
非磁性層バインダー-極性基		3級アミン	3級アミン	4級アンモニウム	3級アミン	3級アミン
カーボンブラック pH		3.5	2.4	3.5	3.5	3.5
非磁性層厚 (μm)		2.0	2.0	2.0	3.0	0.5
非磁性層分散光沢 (%)		130	135	128	130	130
磁性層表面粗さ Ra (nm)		3.8	3.8	4.2	4.1	5.0
電磁変換特性(%)	低域 (1MHz)	100	101	99	100	97
	高域 (4.5MHz)	100	100	96	99	93
耐久性(hr)		1600	1500	1450	1800	1100

【0060】

※ ※【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
非磁性層バインダー		EB硬化型	EB硬化型	EB硬化型	EB硬化型	EB硬化型
非磁性層バインダー-極性基		3級アミン	4級アンモニウム	アミン酸	アミン酸	無し
カーボンブラック pH		8.0	8.0	3.5	3.5	3.5
非磁性層厚 (μm)		2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
非磁性層分散光沢 (%)		132	112	110	105	100
磁性層表面粗さ Ra (nm)		4.8	5.6	5.7	6.0	6.3
電磁変換特性(%)	低域 (1MHz)	96	96	95	95	91
	高域 (4.5MHz)	89	87	86	83	82
耐久性(hr)		700	600	600	400	400

【0061】

★ ★【表3】

		比較例6			
非磁性層バインダー		熱硬化型			
非磁性層バインダー-極性基		3級アミン			
カーボンブラック pH		3.5			
非磁性層厚 (μm)		2.0			
非磁性層分散光沢 (%)		125			
磁性層表面粗さ Ra (nm)		6.2			
電磁変換特性(%)	低域 (1MHz)	100			
	高域 (4.5MHz)	100			
耐久性(hr)		800			

&lt;測定方法&gt;

・電磁変換特性

QIZIK電磁変換特性測定器を使用し、2940rpmのディスク回転速度にて測定。測定値は実施例1の出力を100%とした。

・耐久性

3000rpmの回転速度のZIPドライブにディスクを挿入し、図1の試験環境にてヘッドをランダムに動かさせ、目視にてキズの有無を確認。キズが入ったところで終了。

【0062】&lt;表面粗さの測定法&gt;

測定器：テラーホブソン社製タリスステップシステム

測定条件：フィルター条件 0.18～9Hz

触針 0.1×2.5μm特殊スタイラス

40 触針圧 2mg

測定スピード 0.03mm/sec

測定長 500μm

&lt;光沢測定法&gt;

測定器：MURAKAMI COLOR RESEARCH LABORATORY社製

GLOSS METER GM-3D

(入射角-反射角：60°-60°)

【0063】

【発明の効果】本発明によればpHが6未満の酸性カーボンを含む非磁性層に塩基性極性基を有する放射線硬化型バインダーを用いることにより、カーボンブラックの

50

分散性にすぐれ、表面性にすぐれ、電磁変換特性が良好で、耐久性に優れた磁気記録媒体が得られる。

\*【図1】本発明の耐久性測定のカイクル環境を表した図である。

【図面の簡単な説明】

\*

【図1】

